

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311687

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-100646

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 07.04.1992

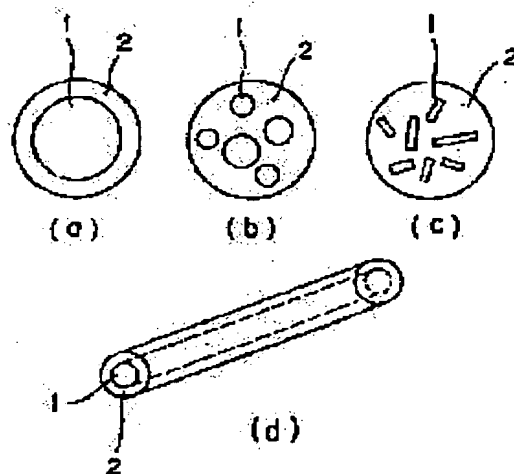
(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA
KARASAWA TAMAE
ASAHINA HITOSHI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for a secondary battery that has large charge-discharge capacity and does not cause the degradation of charge efficiency due to continuous cycle use.

SOLUTION: This negative electrode material for a nonaqueous solvent secondary battery comprises a nucleus 1 and a surface layer 2, and the surface layer 2 contains, as a main constituent, a carbonic substance satisfying the following conditions: (1) it has a polyphase structure formed by heating and decomposing an organic compound, (2) its H/C atom ratio is 0.08 or less, (3) the surface distance d_{002} of its (002) surface according to X-ray wide angle diffraction has at least two peaks such as a peak not less than 3.35 \AA ; and less than 3.43 \AA ; and a peak not less than 3.43 \AA ; and (4) its G value in Raman spectrum analysis using an argon ion laser beam of a wavelength of 5145 \AA ; is 0.4 or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision] 2004-02299

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-311687
(P2000-311687A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/02		4/02
	10/40		10/40
			D
			Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-100646 (P2000-100646)
(62) 分割の表示 特願平4-85739の分割
(22) 出願日 平成4年4月7日 (1992.4.7)

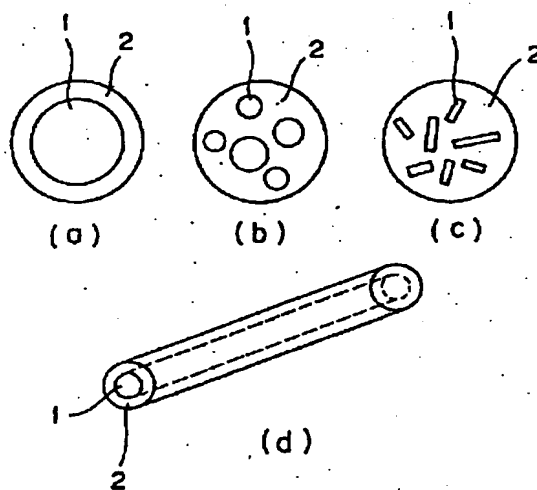
(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 宮林 光孝
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波総合研究所内
(72) 発明者 唐沢 環江
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波総合研究所内
(72) 発明者 朝比奈 均
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波総合研究所内
(74) 代理人 100057874
弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】 充放電の容量が大きく、連続サイクル使用による電荷効率の低下の少ない二次電池用負極材料を提供する。

【解決手段】 次の条件を満足する炭素質物 (A) を主成分とする非水溶媒二次電池用負極材料： (イ) 核と表層からなり、かつ該表層が、有機化合物を加熱して分解して形成させた多相構造を有する； (ロ) H/C原子比が0.08以下である； (ハ) X線広角回折による (002) 面の面間隔 d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満のピークと、 d_{002} が3.43 Å以上のピークの少なくとも2つのピークを有する； (ニ) 波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析におけるG値が0.4以上である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒二次電池用の負極材料であって、下記の条件を満足する炭素質物(A)を主成分とすることを特徴とする非水溶媒二次電池用負極材料：

(イ) 核と表層からなり、かつ該表層が、有機化合物を加熱して分解し、炭素化して形成させた多相構造を有すること：

(ロ) H/C原子比が0.08以下であること：

$$G = \frac{I(1340\sim1380\text{cm}^{-1})\text{の範囲のスペクトルの積分強度}}{I(1580\sim1620\text{cm}^{-1})\text{の範囲のスペクトルの積分強度}}$$

【請求項2】 有機化合物が縮合多環式炭化水素および複素多環化合物から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項3】 加熱して分解する温度が、核となる炭素質物を合成する温度より低く、300～2000℃の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の負極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は二次電池用負極材料に関するものである。さらに詳しくは本発明は、核と表層からなる多相構造を有する、高容量で充放電特性にすぐれた安全性の高い二次電池用負極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】 近年、電池の高性能化に向けた研究開発の動きは激しい。その一つに炭素材料を電極として、電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な二次電池の研究がある。炭素電極として黒鉛を負極として用いた場合、 Li^+ イオンなどの陽イオンを層間にドーピングすることができるが、電解液中で非常に不安定であり、電解液とも反応するなどして、電極材としては不適である(J. Electrochem. Society, 125, 687(1978).)。一方、ポリアセチレンなどの導電性高分子を電極として、電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な二次電池の研究にも多大の関心が寄せられている。例えば特開昭57-121168号公報には、アセチレン重合体を用いた電池が提案されている。しかしポリアセチレンは空气中で酸化劣化するなど不安定であり、溶媒に含まれる微量の水分や酸素と反応して劣化し、電極としての安定性に劣る。とくに、負極として用いたポリアセチレンが電解液中での劣化が激しい。したがって、ポリアセチレンを両極に用いた電池は自己放電が激しく、また充放電の電荷効率も悪く、高性能で高信頼性の電池を得るのが難しい。

【0003】 また負極電極として Li 金属を用い、正極電極としてポリアセチレンを用いた電池では、充放電における電荷効率などの問題が、両極にポリアセチレンを用いた電池と比較して改良されるが、この場合もやは

* (ハ) X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満のピークと、 d_{002} が3.43Å以上のピークの少なくとも2つのピークを有すること：

(ニ) 波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記式で示されるG値が0.4以上であること：

【数1】

$$G = \frac{I(1340\sim1380\text{cm}^{-1})\text{の範囲のスペクトルの積分強度}}{I(1580\sim1620\text{cm}^{-1})\text{の範囲のスペクトルの積分強度}}$$

り、充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。すなわち、電池の放電時には負極体から Li が Li^+ イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこの Li^+ イオンが金属 Li となって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させるとそれに伴って電析する金属 Li はデンドライト状となることである。このデンドライト状 Li は極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合を生じる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属 Li 電析物がセパレータを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。換言すれば、充放電のサイクル寿命が短いという問題が生ずる。また、導電性高分子はリチウムイオンのドーピング量、すなわち電極容量および安定な充放電特性に欠けるという欠点がある。このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これに Li または Li を主体とするアルカリ金属を担持せしめて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、二次電池の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この二次電池の容量は満足しうる程に大きいものではなかった。本発明は、かかる状況の下に、電池容量が大きく、充放電サイクル特性にすぐれた二次電池用負極材料を提供することを目的としたものである。

【0004】 本発明者は、上記問題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、後述する特定の炭素質物を二次電池用負極材料とすると、上記目的のために極めて有効であることをみだし、本発明に到った。すなわち本発明は、非水溶媒二次電池用の負極材料であって、下記の条件を満足する炭素質物(A)を主成分とすることを特徴とする非水溶媒二次電池用負極材料を提供するものである。

(イ) 核と表層からなり、かつ該表層が、有機化合物を加熱して分解し、炭素化して形成させた多相構造を有すること：

(ロ) H/C原子比が0.08以下であること：

(ハ) X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満のピークと、 d_{002} が3.43Å以上のピークの少なくとも2つのピークを有する

こと:

(二) 波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記式で示される*

*G値が0.4以上であること:

【0005】

【数2】

$$G = \frac{I(1340 \sim 1380 \text{ cm}^{-1} \text{ の範囲のスペクトルの積分強度})}{I(1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1} \text{ の範囲のスペクトルの積分強度})}$$

【0006】また本発明は、上記有機化合物が縮合多環式炭化水素および複素多環化合物から選ばれたものであることを特徴とするものである。さらにまた本発明は、上記有機化合物を加熱して分解する温度が、核となる炭素質物を合成する温度より低く、300~2000℃の範囲であることを特徴とするものである。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】〔多相構造〕本発明の負極材料の主成分である炭素質物(A)を模式的に図示すれば、図1のとおりである。図1においてaは、黒鉛化度の高い(d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満)炭素を内核に、その表層により黒鉛化度の低い炭素が形成されてなる多相構造のモデルである。bは、複数の黒鉛化度の高い炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。cは、複数の繊維状の黒鉛化度の高い炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。dは、黒鉛化度の高い繊維状の炭素を内核にし、それをより黒鉛化度の低い炭素が包含した多相構造のモデルである。図において、1は黒鉛化度の高い(d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満)炭素であり、2は、黒鉛化度が前記1より低い炭素である。

【0008】〔H/C原子比〕本発明の負極電極に用いる炭素質物(A)は、H/C原子比が、0.08以下、好ましくは0.07以下、より好ましくは0.06以下、さらに好ましくは0.05以下、とくに好ましくは0.04以下、最も好ましくは0.03以下である。このH/C原子比は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物のH/C原子比の平均値として与えられる。

【0009】〔X線広角回折〕本発明の炭素質物(A)は、この多相構造に寄因してX線広角回折においてすくなくとも2つのピークを有する。すなわち、前述の核の部分の炭素質物に対応するX線広角回折のピークとして、(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満、好ましくは3.35~3.42Å、より好ましくは3.35~3.41Å、さらに好ましくは3.35~3.40Å、とくに好ましくは3.35~3.38Å、最も好ましくは3.36~3.37Åであるピークを有する。また、このピークに対応するC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が好ましくは、100Å以上、より好ましくは150Å以上、さらに好ましくは180Å以上、とくに好ましくは220~1000Å、最も好ましくは250~800Åである。また、表層の炭素質物に対応す

るX線広角回折のピークとして、 d_{002} が3.43Å以上、より好ましくは3.44Å以上、さらに好ましくは3.45~3.80Å、とくに好ましくは3.46~3.70Å、最も好ましくは3.47~3.67Åであるピークを有する。またこのピークに対応するLcが、好ましくは100Å未満、より好ましくは70Å以下、さらに好ましくは7~50Å、とくに好ましくは12~40Å、最も好ましくは15~35Åである。なお、X線広角回折図のピークの間隔は、各ピークのプロファイルを非対称ピアソンVII関数で近似し、最小二乗法はガウスジョルダン法を適用して分離した。

【0010】かくして分離した2つのピークのピーク強度比 $I(3.43) / I(3.35 \sim 3.43)$ が0.001以上であることが好ましく、0.002~0.08であることがより好ましく、0.003以上0.030未満であることがさらに好ましく、0.004~0.029であることがとくに好ましく、0.004~0.027であることが最も好ましい。ここで $I(3.43)$ は d_{002} が3.43Å以上のピークのピーク強度であり、 $I(3.35 \sim 3.43)$ は d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満のピークのピーク強度である。また、 2θ (回折角)= 25.0° での回折強度 $I(2\theta=25^\circ)$ の、 $I(3.35 \sim 3.43)$ に対する比 $I(2\theta=25^\circ) / I(3.35 \sim 3.43)$ が、好ましくは0.001以上であり、0.002~0.08であることがより好ましく、0.003以上0.030未満であることがさらに好ましく、0.004~0.029であることがとくに好ましく、0.005~0.027であることが最も好ましい。また、核となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満の領域に2つ以上のピークを有する。また、表層となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.43Å以上に2つ以上のピークを有する。この場合 $I(3.43)$ を d_{002} が3.43Å以上のピークのピーク強度の和とし、 $I(3.35 \sim 3.43)$ を d_{002} が3.35Å以上3.43Å未満のピークのピーク強度の和とすると、両者の強度比 $I(3.43) / I(3.35 \sim 3.43)$ は、前述の値の範囲であることが好ましい。

【0011】さらに $I(3.43)$ 、積分強度)を d_{002} が3.43Å以上のピークの積分強度の総和とし、 $I(3.35 \sim 3.43)$ 、積分強度)を d_{002} が3.35~3.43Åのピークの積分強度の総和とすると、両者の比 $I(3.43)$ 、積分強度) / $I(3.35 \sim 3.43)$ 、積分強度)が0.001~0.8であることが好ましく、0.002~0.60であることがより好ましく、0.003~0.50であること

がさらに好ましく、0.004~0.40であることがとくに好ましく、0.005~0.30であることが最も好ましい。

【0012】〔ラマンスペクトル〕さらに、本発明に用いる炭素質物(A)は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記のようなスペクトルの特徴を有する。以下、とくに断らない限り、スペクトル及びピークは上記の条件によるラマンスペクトルである。すなわち、1340~13*

$$G = \frac{I_A}{I_B} = \frac{I(1340\sim1380\text{cm}^{-1}\text{の範囲のスペクトルの積分強度})}{I(1580\sim1620\text{cm}^{-1}\text{の範囲のスペクトルの積分強度})}$$

【0014】このラマンスペクトルには、表層を形成する炭素質物の微細構造が寄与する。すなわち、1580~1620cm⁻¹の範囲にピークP_A、1340~1380cm⁻¹の範囲にピークP_Bを有する。P_Aは芳香環網面の広がり積層して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、P_Bは乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピークに対応するスペクトルの積分強度I_B、I_Aの比G=I_B/I_Aは、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質繊維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど、大きな値を示す。さらに、本発明に用いられる炭素質物(A)は、下記のようなラマンスペクトルを有するのが好ましい。すなわち、P_Aの位置は結晶部分の完全性の度合によって変化する。本発明に用いられる炭素質物のP_Aの位置は、前述のように1580~1620cm⁻¹であるが、好ましくは1585~1620cm⁻¹、より好ましくは1590~1620cm⁻¹、さらに好ましくは1595~1615cm⁻¹、とくに好ましくは1600~1610cm⁻¹の範囲である。ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用いられる炭素質物のP_Aの半値半幅は、好ましくは25cm⁻¹以上、より好ましくは27cm⁻¹以上、さらに好ましくは30~60cm⁻¹、とくに好ましくは35~55cm⁻¹である。P_Bは通常、1360cm⁻¹にピークを有する。P_Bの半値半幅は、好ましくは20cm⁻¹以上、より好ましくは20~150cm⁻¹、さらに好ましくは25~125cm⁻¹、とくに好ましくは30~115cm⁻¹、最も好ましくは40~110cm⁻¹である。

【0015】〔その他の好ましい特性〕

(真密度) 本発明の炭素質物(A)の真密度は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物の真密度の平均値として与えられる。本発明の炭素質物(A)の真密度は、好ましくは2.00g/cm³以上、より好ましくは2.05g/cm³以上、さらに好ましくは2.10g/cm³以上、とくに好ましくは2.15g/cm³以上、非常に好ましくは2.18~2.25g/cm³、最も好ましくは2.20~2.24g/cm³である。

【0016】(示差熱) また、本発明に用いられる炭素

*80cm⁻¹の範囲のスペクトルの積分強度をI_Bとし、1580~1620cm⁻¹の範囲のスペクトルの積分強度をI_Aとした場合、下記式で示されるG値が0.4以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7~1.8、とくに好ましくは0.8~1.5、最も好ましくは0.9~1.3である。

【0013】

【数3】

質物は、示差熱分析においても、上述の多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークが重なった、幅広い温度領域での発熱挙動を示す。好ましくは、100℃以上の温度領域で、より好ましくは150℃以上の温度領域で、さらに好ましくは200℃以上の温度領域で、とくに好ましくは250~500℃の温度領域で、最も好ましくは、280~400℃の温度領域で、発熱挙動を示す。発熱ピークの終了端温度が好ましくは800℃以上、より好ましくは810℃以上、さらに好ましくは820~980℃、とくに好ましくは830~970℃、最も好ましくは840~950℃である。発熱ピークの開始端温度が、好ましくは700℃以下、より好ましくは680℃以下、さらに好ましくは550~680℃、とくに好ましくは570~670℃、最も好ましくは580~650℃である。また、発熱ピーク温度が650~840℃であることが好ましく、660~835℃であることが好ましく、670~830℃であることがさらに好ましく、680~820℃であることがとくに好ましく、690~810℃であることが最も好ましい。

【0017】〔炭素質物(A)の形状〕 本発明に用いられる炭素質物(A)は、粒子状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒子状または繊維状であることが好ましく、粒子状であることがとくに好ましい。粒子状の場合、体積平均粒径が、好ましくは200μm以下、より好ましくは100μm以下、さらに好ましくは0.5~80μm、とくに好ましくは1~50μm、最も好ましくは2~30μmである。繊維状の場合、直径は好ましくは0.5~50μm、より好ましくは0.8~30μmであり、さらに好ましくは1~25μmであり、とくに好ましくは2~20μmであり、長さは好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは0.1mm~2mmであり、とくに好ましくは0.2mm~1mmである。また、本発明に用いられる炭素質物は、BET法を用いて測定した比表面積が、好ましくは0.1~100m²/g、より好ましくは0.5~50m²/g、さらに好ましくは0.5~30m²/g、とくに好ましくは0.5~20m²/g、最も好ましくは0.5~10m²/gである。

【0018】さらに、この炭素質物(A)は、内部(表層)に細孔を有することが好ましい。全細孔容積および後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量(ないしは離脱ガス量)を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0=0.995$ で吸着したガスの全量から求める。

P : 吸着ガスの蒸気圧 (mmHg)

P_0 : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧 (mmHg)

吸着した窒素ガス量 (V_{ads}) より、下記(1)式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量 (V_{liq}) に換算することで、全細孔容積を求める。

$$V_{liq} = (P_{atm} \cdot V_{ads} \cdot V_m) / RT \quad (1)$$

ここで、 P_{atm} と T はそれぞれ大気圧力 (kgf/cm^2) と絶対温度 (K) であり、 R は気体常数である。

V_m は吸着したガスの分子容積(窒素では $34.7 cm^3/mol$)である。本発明に用いる炭素質物は、上述のようにして求められた全細孔容積が $1.5 \times 10^{-3} ml/g$ 以上であることが好ましい。より好ましくは全細孔容積が $2.0 \times 10^{-3} ml/g$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2} ml/g$ 、とくに好ましくは $4.0 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} ml/g$ である。平均細孔半径 (y_p) は、上述の(1)式より求めた V_{liq} と、BET法で得られた比表面積 S から、下記(2)式を用いて計算することで求める。なお、ここでは細孔は円筒状であると仮定する。

$$y_p = 2 V_{liq} / S \quad (2)$$

このようにして、窒素ガスの吸着から求めた炭素質物の平均細孔半径 (y_p) は、 $8 \sim 100 \text{ \AA}$ であることが好ましい。より好ましくは $10 \sim 80 \text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $12 \sim 60 \text{ \AA}$ 、とくに好ましくは $14 \sim 40 \text{ \AA}$ である。さらに、本発明に用いられる炭素質物は、水銀ポロシメーターによる細孔容積が、好ましくは $0.05 ml/g$ 以上、より好ましくは $0.10 ml/g$ 以上、さらに好ましくは $0.15 \sim 2 ml/g$ 、とくに好ましくは $0.20 \sim 1.5 ml/g$ である。

【0019】炭素質物(A)の合成 本発明に用いる炭素質物(A)は、たとえば下記の方法で合成することができる。すなわち、まず有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、 $300 \sim 3,000^\circ C$ の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行い、核となる炭素質物を合成する。核となる炭素質物の密度は、好ましくは $2.10 g/cm^3$ 以上、より好ましくは $2.12 g/cm^3$ 以上、さらに好ましくは $2.15 \sim 2.26 g/cm^3$ 、とくに好ましくは $2.18 g \sim 2.25 g/cm^3$ 、最も好ましくは $2.20 \sim 2.24 g/cm^3$ である。核として、天然黒鉛又は人造黒鉛又は気相成長黒鉛ウィスカーを用いることもできる。この核となる炭素質物は、粒子状、繊維状など任意の形状をとることが

できるが、好ましくは粒子状、繊維状、とくに好ましくは粒子状である。核となる炭素質物の粒子は、好ましくは体積平均粒径が $0.2 \sim 100 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 80 \mu m$ 、さらに好ましくは $2 \sim 50 \mu m$ 、とくに好ましくは $3 \sim 30 \mu m$ 、最も好ましくは $4 \sim 20 \mu m$ である。また、核となる炭素質物の繊維の平均直径は、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、さらに好ましくは $2 \sim 8 \mu m$ である。本発明の核となる炭素質物を得るための出発物質としては、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば、1,2,4,5-テトラカルボン酸、その二無水物又はそのジイミドなどの誘導体を挙げることができる。

【0020】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解によって生成するアスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流等の下で加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素も用いられる。さらに、ポリアクリロニトリル、ポリ(α -ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)などの共役系樹脂のような有機高分子化合物を挙げることができる。あるいは、出発原料としてカーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進め、本発明に用いる炭素質物の核とすることもできる。核を形成する炭素質物としては、前述のように、天然黒鉛又は人造黒鉛を用いることができ

る。

【0021】について、上記のようにして得られた炭素質物を核として、有機化合物を不活性ガス流の下で加熱して分解し、炭素化して、上記の核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させる。核となる炭素質物の表面に、表層を形成させる方法としては、次のような方法があり、任意に選択することができる。

(1) 比較的低分子の有機化合物、たとえば炭素数が20程度以下のパラフィン、オレフィン、芳香族化合物などを熱分解して、表層の炭素質物を堆積させる。具体的には、プロパン、プロピレン等の脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族単環炭化水素、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような縮合多環式炭化水素のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、インドール、イソインドール、キノリンのような、3員環以上の複素多環化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体をあげることができる。

(2) 核となる炭素質物の表面を有機高分子化合物で被覆し、固相で熱分解して炭素質物を形成させる。

セルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；などの有機高分子を用いることができる。

(3) 縮合多環式炭化水素、複素多環化合物等を加熱し、液相で核となる炭素質物に接触させながら熱分解して、表層の炭素質物を形成させる。縮合多環式炭化水素として、前述のピッチを用いることが好ましい。とくに核となる炭素質物の表面で、縮合多環式炭化水素を加熱する方法において、メソフェーズと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、表層の炭素質物を形成することが好ましい。表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300～2,000℃が好ましい。核となる炭素質物の合成で、内核を合成し、その上に外核を合成して多段階で多相の核となる炭素質物を合成することができる。同じように、表層となる炭素質物の合成で、内表層を合成し、その上に外表層を合成して多段階で多相の表層となる炭素質物を合成することができる。このようにして、X線広角回折の回折図において、 d_{002} が3.35 Å以上3.43 Å未満のピークと、3.43 Å以上のピークの少なくとも2つの回折ピークを有し、前述のラマンスペクトルのピークの積分強度比G値が0.4以上であり、H/C原子比が0.08以下の本発明に用いられる炭素質物を得ることができる。

【0022】このようにして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核の部分が好ましくは20～95重量%、より好ましくは25

～90重量%、さらに好ましくは30～85重量%、とくに好ましくは35～80重量%、最も好ましくは40～75重量%である。また、表層の部分が好ましくは、5～80重量%、より好ましくは10～75重量%、さらに好ましくは15～70重量%、とくに好ましくは20～65重量%、最も好ましくは25～60重量%である。また、核を包む表層の厚みは、好ましくは100 Å～5 μm、より好ましくは200 Å～4 μm、さらに好ましくは300 Å～3 μm、とくに好ましくは500 Å～2 μm、最も好ましくは700 Å～1.5 μmである。

【0023】さらに、本発明の炭素質物(A)は、アルカリ金属と合金を形成することが可能な金属および/またはアルカリ金属の合金との混合物として用いることができる。アルカリ金属と合金を形成することが可能な金属、好ましくはリチウム金属と合金を形成することが可能な金属としては、例えばアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、アンチモン(Sb)等が挙げられ、好ましくはAl、Pb、In、Bi、およびCdであり、さらに好ましくはAl、Pb、Inであり、とくに好ましくはAl、Pbであり、最も好ましくはAlである。アルカリ金属との合金、好ましくはリチウム金属との合金としては、合金の組成(モル組成を $Li \times M$ (xは金属Mに対するモル比)と表すとすると、Mとしては上述の金属が用いられる。合金中には、上述の金属以外にさらに他の元素を50モル%以下の範囲で含有していてもよい。 $Li \times M$ において、xは $0 < x \leq 9$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 5$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq x \leq 3$ であり、とくに好ましくは $0.7 \leq x \leq 2$ である。活物質の合金($Li \times M$)として、一種または二種以上の合金を用いることができる。活物質の合金可能な金属としては、上記の金属Mの一種または二種以上を用いることができる。本発明の炭素質物(A)と、アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金との混合物中のアルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金の割合は、好ましくは3～60重量%、より好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは7～45重量%、とくに好ましくは10～40重量%、最も好ましくは12～35重量%である。

【0024】【電極の製造】本発明の電極に用いる炭素質物(A)は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ポリフッ化ビニリデンなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④ シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2又は4~12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、とくに好ましくは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である。本発明に用いる炭素質物(A)と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。

【0025】繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）であることが、とくに好ましい。炭素質物(A)と結着剤との混合割合は、炭素質物(A)100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。さらに、上記の混合物に、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成する金属、たとえばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、たとえばリチウムアルミニウム合金を混合して用いることもできる。このような金属ないし合金は、粒子状でも、炭素質物の表面をコーティ

ングした薄層の形態でも、あるいは炭素質物の内部に含まれる形態であっても差し支えない。このような金属ないし合金の配合割合は、炭素質物100重量部に対して、金属ないし合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部、とくに好ましくは15~40重量部である。本発明に用いる炭素質物(A)は、前述の結着剤との混合物；あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成する金属又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0026】〔活物質の担持〕このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、又は組立の際に担持させることができる。担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電極含浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。あるいは、リチウム金属と電極成形体を電気的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子塑性物を介して接触させることが好ましい。このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、とくに好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。このような炭素質物(A)を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。電解液を保持するセパレーターは、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる不織布を使用することができる。

【0027】〔電解液〕本発明の電極を使用する二次電池に用いられる電解液としては、環状エステル化合物を、8~90vol%含有し、エーテル化合物ないし鎖状エステル化合物を10~85vol%含有する混合溶媒に、電解質塩を溶解させてなる電解液を用いるのが好ましい。環状エステル化合物の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどがあげられる。またこれと混合するエーテル化合

□□

物の例としては、1,2-ジメトキシエタン、クラウンエーテル(12-crown-4など)、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等をあげることができる。また、鎖状エステル化合物としては、ジエチルカーボネートなどをあげることができる。混合溶媒中の環状エステル化合物は、好ましくは10~80vol%、より好ましくは15~70vol%、さらに好ましくは17~60vol%、最も好ましくは20~55vol%である。混合溶媒中のエーテル化合物ないし鎖状エステル化合物は、好ましくは10~85vol%、より好ましくは15~80vol%、さらに好ましくは18~70vol%、とくに好ましくは20~60vol%、最も好ましくは30~50vol%である。電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を用いることができる。

【0028】〔二次電池の組み立て〕二次電池は、例えば正極缶の上に集電用金属製網を置き、この上に正極材、電解液を含有するセパレーター、負極材、集電用金属製網、さらにその上に負極缶という順序に積層して、端部をガasketでシールすることにより組み立てられる。このようにして構成された電池、たとえば、正極に金属カルコゲン化合物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極において、充電時に活物質イオン(とくにリチウムイオンが好ましい)がドーブされ、放電時に活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。正極においては充電時に正極体より活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンがドーブされて、充放電の電極反応が進行する。また、正極に上述の導電性高分子ないしは比表面積の大きな炭素質物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極においては充電時に、電解液中のカチオンがドーブされ、放電時には負極体中のカチオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、充電時に、電解液中のアニオンがドーブされ、放電時には正極体中のアニオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。本発明の炭素質物を用いた二次電池は、前述のような負極と電解液を有し、電池容量と長期の充放電サイクル特性のバランスと安全性にすぐれた特性を発揮する。

【0029】〔測定方法〕なお本発明において、(イ) X線広角回折、(ロ) ラマンスペクトル、(ハ) 真密度の各測定は、下記方法により実施した。

(イ) X線広角回折：(002)面の面間隔(d_{002})炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめのう乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式デフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線

□□

の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行わず次の簡便法を用いる。即ち(002)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ とから次式のブラッグ式によって d_{002} を求める。

□□ 【0030】

【数4】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{A})$$

$$\lambda : 1.5418 \text{ \AA}$$

$$\theta : d_{002} \text{に相当する回折角}$$

【0031】(2) c軸方向の結晶子の大きさ：Lc前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半価幅 β を用いてc軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

□□ 【0032】

【数5】

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{A})$$

【0033】形状因子Kには0.90を用いた。 λ 、 θ については前項と同じ意味である。

(ロ) ラマンスペクトル

□□ 光源にアルゴンレーザー光を用い、分光器として日本分光工業NR1000を用いて測定した。

(ハ) 真密度

マルチピクノメーター(湯浅アイオニクス社製)を用い、ヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。以下に実施例により本発明をさらに説明する。

【0034】

【実施例】(実施例1)

(1) 負極電極の調製

□□ ピッチ10gを窒素気流下2℃/分の昇温速度で500℃迄昇温し、500℃で30分保持した。さらに10℃/分の昇温速度で2800℃迄昇温し、2800℃で30分保持した。このようにして形成された炭素質物は、X線広角回折において d_{002} が3.36Åであった。この炭素質物を機械的粉碎により平均粒径15 μm の粒子とし、この炭素質物の粒子をピッチ(縮合多環炭化水素化合物の混合物)をトルエンに溶解させた溶液中で加熱して、ピッチをこの炭素質物の粒子の表面上にコーティングした。この核となる炭素質物の粒子の表面上に、ピッチをコーティングしてなる炭素質物を、窒素ガス流下、20℃/分の昇温速度で1000℃迄昇温し、1000

□

℃で30分間保持した。このようにして、核となる炭素質物の粒子の表面上に表層となる炭素質物を形成させた。これを軽く粉碎して平均粒径 $18\mu\text{m}$ の炭素質物(A)とした。核となる炭素質物100重量部に対し、表層の炭素質物の割合は35重量部であった。この多相構造を有する炭素質物は、アルゴンイオンレーザー光(5145\AA)を用いたラマンスペクトル分析において、前記G値が、0.9であった。またH/C原子比は0.01であった。また、X線広角回折において、 d_{002} が 3.36\AA と 3.52\AA の2つのピークを有した。Lcはそれぞれ 465\AA と 27\AA であった。真密度は 2.17g/cm^3 であった。この炭素質物93重量部にポリエチレン7重量部を混合して、直径 16mm のペレット状電極に圧縮成形した。

(2) 正極電極の調製

$\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ 500mg、ポリテトラフルオロエチレン25mg、カーボンブラック25mgを混練し、シート化した後、直径 16mm のペレット電極を形成した。

(3) 電池セルの構成と電池性能評価

電池セルの組み立てに先立ち、正極を1.0モル/lの LiClO_4 を含むプロピレンカーボネート溶液中において、リチウム金属を対極として1.2mAで15時間予備充電した。また、同様にして負極にも1.2mAで7時間予備充電した。この両極を、1モル/lの LiClO_4 をプロピレンカーボネート(25vol%)とエチレンカーボネート(25vol%)とジエチルカーボネート(50vol%)の混合溶媒に溶解させた溶液を含浸したポリプロピレン製セパレーターを介在させて電池セルを構成し *

表 1

	放 電 量 (mAh)	
	3サイクル目	10サイクル目
実施例1	10.3	10.1
比較例1	1.1	1.0
比較例2	4.1	4.0

【0038】

【発明の効果】本発明は前記のように、特定の特性を有する炭素質物(A)を負極材料としたので、これを特定の非水電解液と組合わせた二次電池の構成としたとき、充放電の容量が大きく、連続サイクル使用による電荷効率の低下も極めて少ない二次電池とすることができ、その工業的価値は極めて大きい。

□

*た。これを(0℃)の恒温槽に置いて、両極間に1mAの定電流で3.0V迄充電し1.8V迄放電する操作を繰り返した。3サイクル目と10サイクル目の特性を表1に示した。

【0035】(比較例1)

(1) 負極電極の調製

実施例1と同様にして、核となる炭素質物を合成し、これに表層の炭素質物を形成させずに、この炭素質物をそのまま負極電極材料として用いた。この炭素質物は d_{002} が 3.36\AA 、H/C原子比が0、ラマンスペクトル分析においてG値が0.18であり、平均粒径が $15\mu\text{m}$ の粒子であった。この炭素質物の粒子を用いて、実施例1と同様にして負極電極を調製した。

(2) 正極電極の調製

実施例1と同様にして正極電極を調製した。

(3) 電池セルの構成と電池性能の評価

実施例1と同様にして電池セルを構成し、その電池性能を評価し、表1にまとめた。

【0036】(比較例2)実施例1において、電池セル中の電解液としてプロピレンカーボネート(50vol%)とエチレンカーボネート(50vol%)の混合溶媒に LiClO_4 を1モル/l溶解させた溶液を用いた以外はすべて実施例1と同様にして、負極電極、正極電極、電池セルを調製、構成し、電池性能を評価した。結果を表1に示した。

【0037】

【表1】

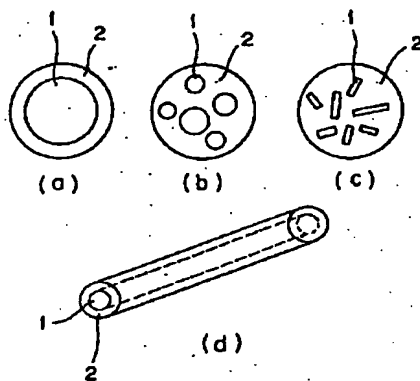
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極材料として使用する炭素質物の構造の例として、a、b、cおよびdを模式的に示す。

【符号の説明】

- 1 核
- 2 表層部

【図1】



BEST AVAILABLE COPY